

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09D 13/00, A61K 7/027, 7/032	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/55264 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. September 2000 (21.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02137 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. März 2000 (10.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 11 748.9 16. März 1999 (16.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SCHWAN-STABILO COSMETICS GMBH & CO. [DE/DE]; Schwanweg 1, D-90562 Heroldsberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRÜCHERT, Werner [DE/DE]; Lenzstrasse 6, D-90522 Oberasbach (DE). SPROGAR, Christian [DE/DE]; Marienplatz 6, D-91088 Bubenreuth (DE). WEISS, Willy [DE/DE]; Auersasse 14, D-90518 Altdorf (DE). (74) Anwalt: LEISSLER-GERSTL, Gabriele; Eisenführ, Speiser & Partner, Arnulfstrasse 25, D-80335 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD FOR INCREASING THE TENSILE, BREAKING AND FLEXURAL STRENGTH OF COLOURED LEADS AND COLOURED PENCILS CONTAINING THE SAME (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERHÖHUNG DER ZUG-, BRUCH- UND BIEGEFESTIGKEIT VON FARBMINEN SOWIE SOLCHE MINEN ENTHALTENDE FARBSTIFTE (57) Abstract <p>The invention relates to a method for increasing the tensile, breaking and flexural strength of coloured leads. The method is characterised in that 1 to 50 percent by weight alkyl and/or hydroxyalkyl cellulose which are soluble in organic solvents and whose alkyl radicals can be straight-chained or branched are added to the lead substance. The invention also relates to coloured pencils containing said coloured leads.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es wird ein Verfahren zur Erhöhung der Zug-, Bruch- und Biegefestigkeit von Farbminen beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man der Minenmasse 1 bis 50 Gew.-% in organischen Lösungsmitteln lösliche Alkyl- und/oder Hydroxyalkylcellulose, deren Alkylreste gradkettig oder verzweigt sein können, zusetzt. Weiterhin werden die Farbminen enthaltende Farbstifte beschrieben.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Erhöhung der Zug-, Bruch- und Biegefestigkeit von Farbminen sowie solche Minen enthaltende Farbstifte

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zu Erhöhung der Zug-, Bruch- und Biegefestigkeit von Farbminen und solche Minen enthaltende Farbstifte.

Farbminen sind Pigmente, Farblacke oder Farbstoffe enthaltende Minen, die für Bunt- oder Farbstifte und Kosmetikstifte verwendet werden. Farbminen sollen einerseits leicht aufzutragen sein, müssen aber fest genug sein, um sie verarbeiten zu können. So sollen sie sich zum Beispiel bei Verwendung in Kosmetikstiften auf zarte Hautpartien sanft und weich auftragen lassen und dabei leicht und intensiv Farbe abge-

ben. Sie weisen deshalb im allgemeinen keine kristalline Struktur auf, sondern zeigen ein thixotropes Verhalten und haben erwünschterweise nur eine geringe Druckfestigkeit. Allerdings ist dadurch auch ihre Zug- und Biegefestigkeit gering, was sich nachteilig auswirkt. Beim Formen ist der Anteil an Ausschuß hoch, da die Minen leicht beim Entformen oder bei mechanischer Belastung brechen. Insbesondere bei Minen, die ein ungünstiges Verhältnis von Länge zu Durchmesser aufweisen, beispielsweise einen Durchmesser von 2 bis 6 mm bei einer Länge bis zu 25 bis 50 mm, ist die Gefahr des Abbrechens groß.

Besonders nachteilig erweist sich die geringe Festigkeit, insbesondere Zug- und Biegefestigkeit, wenn dünne Farbminen mit einem Durchmesser von weniger als 6 mm in einen Drehstift eingesetzt werden sollen, wo sie, eingesetzt in eine Drehmechanik, vor- und zurückgedreht werden können, aber nicht mechanisch gestützt werden.

Im Bereich der Kosmetikstifte sind beispielsweise sogenannte "Liner" vor allem für Lidstrich- und Lippenkonturenstifte, beliebt, die eingesetzt in Drehmechaniken angeboten werden. Diese Liner müssen nicht gespitzt werden und die Mine ist, wenn sie nicht verwendet wird, in der Linerhülse geschützt.

Farbminen werden üblicherweise hergestellt, indem eine homogenisierte Grundmasse auf Basis von Fett-Wachs-Mischungen, die außer den farbgebenden Pigmenten weitere Zusatzstoffe enthalten kann, in eine Form gegossen wird oder extrudiert wird. Für die Anwendung wird die Mine entweder in Holz eingebettet, in vorgeformte Hülzen aus Holz oder Kunststoff oder dergleichen eingegossen oder in eine Drehmechanik eingesetzt.

Wenn Gießformen verwendet werden, so treten in der ausgekühlten Form beachtliche Adhäsionskräfte auf, was trotz der Verwendung von Trennmitteln leicht zum Abreißen der Gießlinge und damit zu Ausschuß führt. Darüberhinaus sind umfangreiche Reinigungsarbeiten an der Gießanlage erforderlich. Auch das Einsetzen der Farbminen in eine Drehmechanik und das Herausdrehen der Mine führt häufig zu Bruch.

- 3 -

Es war daher eine Aufgabe der Erfindung, die bisher mit Farbminen verbundenen Nachteile zu beseitigen und bekannte Stiftmassen so zu verbessern, daß die Zug- und Biegefestigkeit erhöht wird, sodaß sogar dünne Minen gegossen und extrudiert werden können, ohne daß es beim Herausnehmen der Minen aus der Gießform oder beim Einsetzen der Mine in eine Drehmechanik zu einem Abbrechen oder einer Beschädigung der Minen kommt. Dabei sollen aber gleichzeitig die guten und erwünschten Eigenschaften, insbesondere die guten Applikationseigenschaften, solcher Minen nicht nachteilig verändert werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren zur Erhöhung der Zug-, Bruch- und Biegefestigkeit von Farbminen bereitgestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man der Minenmasse 1 bis 50 Gew.-% in organischen Lösungsmitteln lösliche Alkyl- und/oder Hydroxyalkylcellulose, deren Alkylreste geradkettig oder verzweigt sein können und bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen, zusetzt.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß der Zusatz einer in organischen Lösungsmitteln löslichen Alkyl- und/oder Hydroxyalkylcellulose, im folgenden auch als Cellulosederivat bezeichnet, der Minenmasse eine höhere Elastizität verleiht, ohne die guten Eigenschaften der Mine zu beeinträchtigen und ohne die Eigenschaften der anderen Inhaltsstoffe nachteilig zu verändern.

Es war zwar bereits bekannt, wasserlösliche Cellulosederivate als Bindemittel, insbesondere in der Schreibgeräteindustrie, zu verwenden. Der Zusatz solcher wasserlöslicher Cellulosederivate führt jedoch nicht zu einer Erhöhung der Zug- und Biegefestigkeit von Minen.

Weiterhin werden in EP-A 0 861 657 kosmetische Massen beschrieben, deren Filmbildungseigenschaften und Haftungseigenschaften durch Zusatz von Ethylcellulose verbessert werden sollen. Insbesondere sollen gelartige Massen hergestellt werden. Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe löst diese Veröffentlichung jedoch nicht.

Die Grundmasse für Farbminen besteht üblicherweise aus Fett-, Wachs- und Ölröhstoffen. Dieser Grundmasse können zur Erzielung gewünschter Eigenschaften Zusatzstoffe zugesetzt werden. Der wichtigste Zusatzstoff sind Färbemittel, die in Form von Pigmenten, Farblacken oder Farbstoffen zugesetzt werden. Weiterhin werden zur Beeinflussung der Konsistenz Bindemittel und Füllstoffe verwendet. Gegebenenfalls werden zur Verbesserung der Haltbarkeit und Lagerfähigkeit Konservierungsmittel und Antioxidantien zugesetzt. Eine übliche Rezeptur für Farbminen enthält z.B. Wachse, wie Paraffin, Bienenwachs etc., Ölröhstoffe, wie hydriertes Pflanzenöl, Pigmente zum Anfärben, und ein bei Körpertemperatur flüchtiges Lösungsmittel, wie Cyclomethicone, das die Auftragbarkeit der Mine verbessert und nach dem Auftragen verdampft unter Zurücklassen eines haltbaren Farbstrichs. Die Grundmasse für die Farbmine kann, je nach Wunsch und Bedarf, weitere Zusatzstoffe enthalten, die dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt sind und hier keiner weiteren Erläuterung bedürfen. Falls Paraffin für die Grundmasse verwendet wird, sollte sein Anteil nicht zu hoch sein, da bei zu großen Mengen an Paraffin Unverträglichkeiten mit dem erfindungsgemäß eingesetzten Cellulosederivat auftreten können.

Einer derartigen üblichen Grundmasse für eine Farbmine wird erfindungsgemäß zur Erhöhung der Zug- und Biegefestigkeit ein Cellulosederivat, wie unten definiert, zugesetzt. Je nach Art der Grundmasse und des Verarbeitungsverfahrens kann der Anteil des Cellulosederivats variieren. In der Regel hat sich ein Anteil in einem Bereich von 1 bis 50 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Grundmasse, als günstig erwiesen. Eine Menge von weniger als 1 Gewichtsteil hat keinen wesentlichen Einfluß mehr auf die Festigkeit, während bei einem Anteil von mehr als 50 Gewichtsteilen die Viskosität der Masse in einem für die Verarbeitung ungünstigen Bereich liegen kann.

Wenn die Masse unter hohem Druck extrudiert werden soll, kann der Anteil an Cellulosederivat im oberen Bereich liegen, während dann, wenn die Masse durch Gießen geformt werden soll, ein Anteil im unteren Bereich günstiger ist. Bevorzugt werden nicht mehr als 30 Gewichtsteile und besonders bevorzugt nicht mehr als 20 Gewichtsteile des Cellulosederivates zugegeben. Besonders günstige Ergebnisse wurden

- 5 -

mit einem Zusatz von 3 bis 10 Gewichtsteilen Cellulosederivat pro 100 Gewichtsteilen Minengrundmasse erzielt.

Als Cellulosederivat wird erfindungsgemäß eine in organischen Lösungsmitteln lösliche Alkyl- und/oder Hydroxyalkylcellulose verwendet. Zur Lösung der Cellulosederivate können unter anderem als organische Lösungsmittel Fettalkohole, Fettsäuren und deren Ester verwendet werden. Als in organischen Lösungsmitteln lösliche Alkyl- und/oder Hydroxyalkylcellulosen werden insbesondere solche angesehen, von denen sich ein Teil in bis zu 100 Teilen organischem Lösungsmittel bei einer Temperatur von 100°C löst.

Besonders bevorzugt werden Cellulosederivate verwendet, die in Fettalkoholen oder, Fettsäureestern löslich sind, insbesondere solche, von denen 1 g in 1 bis 100 g des Fettalkohols, oder Esters bei 100°C gelöst wird.

Der Alkylrest der Alkyl- und/oder Hydroxyalkylcellulosen kann geradkettig oder verzweigt sein und weist z.B. 1 bis 10 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugt werden Cellulosederivate verwendet, deren Alkylanteil 2 bis 6, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatome aufweist, da diese leicht verfügbar sind. Besonders bevorzugt wird Ethylcellulose ggf. gemischt mit anderen Cellulosederivaten eingesetzt.

Die Löslichkeit der Cellulosederivate hängt unter anderem von ihrem Substitutionsgrad ab. Bevorzugt werden daher solche Cellulosederivate in Betracht gezogen, deren Substitutionsgrad höher als 1,4 ist. Besonders bevorzugt wird Ethylcellulose mit einem Substitutionsgrad von 2,1 bis 2,6 oder eine Mischung verschiedener Derivate mit einem Substitutionsgrad in diesem Bereich verwendet.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, eine Farbmine bereitzustellen, deren Zug- und Biegefestigkeit verbessert sind und die auch eine verbesserte Elastizität aufweist. Sie ist stabil genug, um in einer Drehmechanik herausgedreht zu werden ohne abubrechen und hält freitragend. Die Auftragseigenschaften sind gut, sie kann beispielsweise in angenehmer Weise auf Haut aufgetragen werden.

- 6 -

Aufgrund dieser Verbesserung der mechanischen Eigenschaften können Minen hergestellt werden, bei denen das Verhältnis von Länge zu Durchmesser größer als 5:1 oder 8:1 und sogar 10:1 und mehr sein kann.

Die Farbmine wird in an sich bekannter Weise hergestellt, indem die Komponenten der Grundmasse und das erfindungsgemäß verwendete Cellulosederivat vermischt und homogenisiert werden und die entstehende Masse dann, in der Regel durch Gießen oder Extrudieren zu einer Mine geformt wird. Üblicherweise wird zur Herstellung der Minen die Masse entweder in Formen gegossen und nach dem Abkühlen entformt oder in die Halteteile einer Drehmechanik eingesetzt oder durch ein Halteteil direkt in eine entsprechende Form eingegossen und nach dem Abkühlen in die Drehmechanik zurückgedreht oder aber in ein entsprechendes Teil einer Drehmechanik eingegossen und dort erstarren gelassen. Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Farbmine mit einem Gießverfahren hergestellt.

Es wurde allerdings gefunden, daß in organischen Lösungsmitteln lösliche Cellulose-derivate sich nicht immer problemlos mit der Grundmasse für eine Farbmine vermischen lassen

Bevorzugt wird daher ein Verfahren zur Herstellung von Farbminen verwendet, bei dem man eine in organischen Lösungsmitteln lösliche Alkylcellulose und/oder Hydroxyalkylcellulose in einem kosmetisch annehmbaren Lösungsmittel löst, die Lösung mit der Stiftmasse vermischt und in an sich bekannter Weise zu einer Mine weiterverarbeitet.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Cellulosederivat wird bevorzugt in einem für das Gebiet der Kosmetik üblichen Lösungsmittel gelöst. Bevorzugt wird ein linearer oder verzweigter Fettalkohol mit einer Kettenlänge von 7 bis 50 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 12 bis 34 Kohlenstoffatomen und insbesondere 16 bis 24 Kohlenstoffatomen, eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Fettsäure, die bevorzugt eine Kettenlänge von 12 bis 24 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei die längererkettigen Fettsäuren insbesondere bei erhöhter Temperatur eingesetzt werden, oder ein Ester einer Fettsäure mit einem kürzerkettigen Alkohol, ins-

- 7 -

besondere Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat oder Myristinsäure ggf. in Gemisch mit Fettalkoholen verwendet. Es können auch Gemische aus den obengenannten Alkoholen und/oder Fettsäuren und/oder Estern verwendet werden. Als besonders geeignet haben sich Cetylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Gemische erwiesen.

Das Cellulosederivat wird in dem Lösungsmittel gelöst, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, und dann der Grundmasse zugegeben. Da die Grundmasse häufig bei erhöhter Temperatur homogenisiert wird, ist es bevorzugt, die das Cellulosederivat enthaltende Lösung vor dem Vermischen ebenfalls auf diese erhöhte Temperatur zu bringen.

Die Grundmasse wird mit dem Cellulosederivat vermischt und dann in an sich bekannter Weise weiter verarbeitet, z.B. durch Extrudieren oder Gießen, bevorzugt durch Gießen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Cellulosederivat in einem kosmetisch annehmbaren Lösungsmittel, bevorzugt einem Fettalkohol, einem Fettsäureester oder einem Ester einer Fettsäure und eines Fettalkohols oder einer Mischung davon, gelöst, die Wachs- und Fettkomponenten werden aufgeschmolzen, beides wird miteinander vermischt und homogenisiert, dann werden als Färbemittel Pigmente, Farblacke und/oder Farbstoffe und gegebenenfalls Hilfsstoffe zugegeben und die Grundmasse dann in eine Form eingegossen und nach dem Abkühlen entformt.

Erfindungsgemäß werden Farbminen erhalten, die problemlos verarbeitet werden können aufgrund ihrer gegenüber bisher bekannten Minen verbesserten Festigkeitseigenschaften. Da sie weder bei der Herstellung noch bei der Anwendung abbrechen, können sie ohne Probleme zu Stiften verarbeitet werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Farbstift, der eine Mine und eine Hülse umfaßt, wobei die Mine aus einer üblichen Farbminenmasse besteht, der 1 bis 50 Gew.-% von in organischen Lösungsmitteln löslicher Alkyl- und/oder Hydroxyalkyl-

- 8 -

cellulose zugesetzt wurden. Die Hülse besteht aus natürlichen oder synthetischen Materialien.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Farbminen sind so stabil, das sie durch Extrudieren und Gießen verarbeitet werden können und außerdem haben sie eine so hohe Biege- und Zugfestigkeit, daß sie in eine Drehmechanik eingesetzt werden können und ohne abbrechen heraus- und hereingedreht werden können. Ebenso sind sie geeignet, um in Hülsenrohlinge eingelegt zu werden und zu Stiften verarbeitet zu werden.

Bevorzugt wird die erfindungsgemäß erhaltene Farbmine für Farbstifte und Kosmetikstifte, besonders bevorzugt für Kosmetikstifte eingesetzt. Aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften kann die erfindungsgemäß erhaltene Farbmine zur Herstellung von Lidstrich-, Khol-, Augenbrauen- und Lippenkonturstiften verwendet werden.

Wegen ihrer erhöhten Zug- und Biegefestigkeit sind die erfindungsgemäß erhaltenen Minen zur Verwendung in kosmetischen "Linern", die eine Drehmechanik aufweisen, besonders gut geeignet. In solchen Stiften haben die Minen einen Durchmesser von maximal 6 mm, bei einer Länge von bis zu 80 mm. Daher werden an die mechanische Festigkeit solcher Stifte sehr hohe Anforderungen gestellt, die jedoch von den erfindungsgemäß erhaltenen Farbminen erfüllt werden.

Die Erfindung wird mit den folgenden Beispielen erläutert.

Beispiel 1

Herstellung eines Eyeliner-Stiftes

Es wurde eine erfindungsgemäße Farbmine mit der in der Tabelle 1 angegebenen Rezeptur hergestellt. Zum Vergleich wurde eine Mine aus der identischen Grundmasse hergestellt, der jedoch das erfindungsgemäß wesentliche Cellulosederivat fehlte. Die Rezeptur für beide Massen ist der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen, wobei alle Mengenangaben in Gew.-% angegeben sind:

Tabelle 1

INCI-Name	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
Colorants	33,300	33,300
Ethylcellulose	1,500	-
Isostearyl Alcohol	5,900	5,900
Stearyl Alcohol	5,900	5,900
Hydrogenated Vegetable Oil	6,700	6,700
Paraffin	6,700	6,700
Cyclomethicone	40,000	41,500
Summe	100,000	100,000

Für die Mischung von Beispiel 1 wurde die Ethylcellulose zu der Mischung aus Isostearyl Alcohol und Stearyl Alcohol zugegeben. Die Mischung wurde dann unter Rühren auf 65 bis 90°C erwärmt und auf dieser Temperatur gehalten, bis alles gelöst war. Getrennt wurden Hydrogenated Vegetable Oil und Paraffin aufgeschmolzen und dann zu der Ethylcelluloselösung zugegeben. Anschließend wurden die Pigmente zugegeben und dann die gesamte Mischung in üblicher Weise homogenisiert. Nach Zusatz von Cyclomethicone wurde die Masse in bekannter Weise in eine Form eingegossen und nach dem Abkühlen und Festwerden entformt. Man erhielt einen Eyelinerstift mit guter Abgabe, bei weichem Auftrag und guter Stabilität.

Zum Vergleich wurden die Bestandteile der Rezeptur von Vergleichsbeispiel 1 in äquivalenter Weise vermischt, indem Hydrogenated Vegetable Oil und Paraffin aufgeschmolzen wurden und anschließend die Pigmente und Isostearyl Alcohol und Stearyl Alcohol zugegeben wurden. Zum Schluß wurde das Cyclomethicone der Masse zugesetzt, und die Masse in eine Form eingegossen. Es wurde eine Masse mit vergleichbarer Abgabe erhalten, die jedoch eine ungenügende Bruchfestigkeit aufwies. Diese Masse ließ sich deshalb nur schwer und mit erheblichem Ausschuß aus den

Formen entnehmen und in der Drehmechanik zurückdrehen. Beim Auftragen brachen die Minen mit einem Durchmesser von 2,5 mm sehr leicht ab.

Beispiel 2

Herstellung eines Lippenkonturenstiftes

Es wurde eine Masse für eine Farbmine hergestellt, die für einen Lippenkonturenstift geeignet war. Zum Vergleich wurde eine Mine für einen Lippenkonturenstift hergestellt, deren Grundmasse identisch war mit der von Beispiel 2, der jedoch die erfindungsgemäß wesentliche Ethylcellulose fehlte. Die Rezepturen für beide Mischungen sind in der folgenden Tabelle 2 jeweils in Gew.-% angegeben.

Tabelle 2

INCI-Name	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
Colorants	21,300	21,300
Ethylcellulose	3,150	-
Isostearyl Alcohol	5,250	5,250
Cetylpalmitat	5,250	5,250
Beeswax	23,600	23,600
Synthetic Wax	3,150	3,150
PPG-12/SMDI Copolymer	1,600	1,600
Cyclomethicone	36,700	39,850
Summe	100,000	100,000

Für die Mine von Beispiel 2 wurde die Ethylcellulose zu einer erwärmten Mischung aus Isostearyl Alcohol und Cetylpalmitat zugegeben und dann unter Rühren auf 65 bis 90°C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten, bis alles gelöst war. Getrennt davon wurden Beeswax, Synthetic Wax und PPG-12/SMDI Copolymer aufgeschmol-

- 11 -

zen und dann zu der Ethylcelluloselösung zugegeben. Anschließend wurden die Pigmente zugegeben und dann die gesamte Mischung in üblicher Weise homogenisiert. Nach dem Zusatz von Cyclomethicone wurde die Masse in bekannter Weise in eine Form eingegossen und nach dem Abkühlen und Festwerden entformt. Es wurde ein Lippenkonturenstift mit guter Abgabe, weichem Auftrag und guter Stabilität erhalten.

Zum Vergleich wurde in äquivalenter Weise die Masse gemäß der Rezeptur von Vergleichsbeispiel 2 verarbeitet. Dazu wurden Beeswax, Synthetic Wax und PPG-12/SMDI Copolymer aufgeschmolzen und dann Pigmente, Isostearyl Alcohol, Cetylpalmitat zugegeben und schließlich Cyclomethicone zugesetzt. Die Masse wurde dann ebenfalls in bekannter Weise in eine Form eingegossen und nach dem Abkühlen und Festwerden entformt. Die mit der Masse von Vergleichsbeispiel 2 erhaltene Mine wies eine vergleichbare Abgabe auf, hatte jedoch eine ungenügende Druckfestigkeit. Sie war nur schwer und mit erheblichem Ausschuß aus den Formen zu entnehmen und in die Drehmechanik zurückzudrehen. Beim Auftragen brach die Mine mit einem Durchmesser von 2,5 mm sehr leicht ab.

Die Beispiele zeigen, daß durch den erfindungsgemäßen Zusatz eines Cellulosederivats zu einer üblichen Grundmasse für Farbminen die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Zug- und Biegefestigkeit sowie die Bruchfestigkeit stark verbessert werden, ohne die vorteilhaften Auftragseigenschaften in negativer Weise zu beeinflussen. Die Minen der vorliegenden Erfindung sind daher besonders geeignet für Stifte mit einer Drehmechanik, wo die Mine einer höheren mechanischen Belastung ausgesetzt ist, als bei spitzbaren, holz- und kunststoffgefaßten Stiften. Natürlich sind die erfindungsgemäßen Farbminen auch für holz- oder kunststoffgefaßte Stifte geeignet.

Beispiel 3

Es wurden Minenmassen hergestellt aus Japanwachs, Isostearyl Alcohol und Ethylcellulose, ohne Pigmente, um die mechanischen Eigenschaften von daraus hergestellten Minen zu prüfen. Der Schwachpunkt bei dünn gegossenen Minen, die in eine

- 12 -

Drehmechanik eingesetzt werden, ist die Übergangsstelle unmittelbar am Minenhalter, wo die Minen bevorzugt abbrechen. es wurden Massen hergestellt mit dem folgenden angegebenen Zusammensetzungen. Aus dieser Masse wurden Minen mit einer Stärke mit 3 mm und einer Länge von 34 mm gegossen und dann verschiedenen Tests unterzogen.

Tabelle

	1	2	3
Japanwachs (Gew.-teile)	50.000	50.000	50.000
Isostearyl Alcohol (Gew.-teile)	25.000	25.000	25.000
Ethylcellulose (Gew.-teile)	-	2.500	5.000

3.a) Formtest

Die erhaltene Masse wurde in Hülsenrohlinge gegossen und dann wurde versucht, den Formling zu entformen. Nur die Minen mit der Rezeptur 3 ließen sich ohne Probleme und ohne Hilfsmittel, wie Trennmittel, Druckluft ect. entformen. Bei den Minen mit der Rezeptur 2 entstand erheblicher Ausschuß. Mit der Masse der Rezeptur 1 konnten keine Minen entformt werden.

3.b) Gießtest

Weiterhin wurden die Massen mit den Rezepturen 1, 2 und 3 in einer Drehmechanik getestet. Dazu wurde eine teilmontierte Mechanik auf eine Metallform aufgesetzt und die jeweilige Masse dann durch das Halteteil hindurch in die Form gegossen. Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

- 13 -

Rezeptur	1.	20 von 20 Abreißer
Rezeptur	2.	4 von 20 Abreißer
Rezeptur	3.	0 von 20 Abreißer

Dies zeigt, daß die erfindungsgemäß erhaltene Minenmasse eine hohe Stabilität aufweist und ohne Probleme gegossen und entformt werden kann.

3.c) Falltest

Mit den aus den 3 Rezepturen gegossenen Minen wurde ein Falltest durchgeführt. Hierzu ließ man die komplette Mechanik mit eingesetzter Mine, in einem Führungsrohr 3 mal aus 30 cm Höhe mit der Spitze voran auf eine harte Unterlage fallen. Das Ergebnis des Falltests war wie folgt:

Rezeptur	1.	20 von 20 Abreißer
Rezeptur	2.	9 von 20 Abreißer
Rezeptur	3.	0 von 20 Abreißer

Dieser Test zeigt, daß die erfindungsgemäß erhaltene Farbmine die eine ausgezeichnete Festigkeit aufweist.

3.d) Zugtest

Mit Minen, die aus den 3 Rezepturen hergestellt wurden, wurde ein Zugtest durchgeführt. Dazu wurde auf eine in eine Drehmechanik eingesetzte Mine in axialer Richtung eine Zugkraft ausgeübt und der Wert festgestellt, bei dem die Mine am Halteteil abriß. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Rezeptur	1.	0,001 N bis 0,005 N
----------	----	---------------------

- 14 -

Rezeptur 2. 0,020 N bis 0,040 N

Rezeptur 3. 2,040 N bis 3,400 N

Dieser Test zeigt, daß die erfindungsgemäß erhaltene Farbmine eine ausgezeichnete Zugfestigkeit aufweist.

3.e) Biegetest

Mit aus den 3 Rezepturen erhaltenen Minen wurde ein Biegetest durchgeführt. Dazu wurde die Mine jeweils vollständig aus der Drehmechanik heraus gedreht und dann, 34 mm vom Halteteil entfernt, auf die Mine ein Kraft einwirken gelassen. Die Auslenkung der Minenspitze, bevor diese abbricht, wird gemessen. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Rezeptur 1. Nicht messbar

Rezeptur 2. < als 1 mm

Rezeptur 3. 3 mm bis 6 mm

Dieser Test zeigt, daß die erfindungsgemäß erhaltenen Farbminen eine ausgezeichnete Biegefestigkeit aufweisen.

Die durchgeführten Tests beweisen, daß es erfindungsgemäß möglich ist, selbst bei sehr dünnen Minen die Zug- und Biegefestigkeit erheblich zu steigern, so daß diese Minen in Drehmechaniken ohne Probleme verwendet werden können.

Pat n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Erhöhung der Zug-, Bruch- und Biegefestigkeit von Farbminen, dadurch gekennzeichnet, daß man der Minenmasse 1 bis 50 Gew.-% in organischen Lösungsmitteln lösliche Alkyl- und/oder Hydroxyalkylcellulose, deren Alkylreste gradkettig oder verzweigt sein können und bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen, zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 30 Gew.-% von in organischen Lösungsmitteln löslicher Alkyl- und/oder Hydroxyalkylcellulose zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß 3 bis 10 Gew.-% von in organischen Lösungsmitteln löslicher Alkyl- und/oder Hydroxyalkylcellulose zugesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine in organischen Lösungsmitteln lösliche Ethylcellulose zugesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Alkyl- und/oder Hydroxyalkylcellulose zugesetzt wird, von der sich ein Teil in 1 bis 100 Teilen eines Fettalkohols, eines Fettsäureesters oder eines Esters einer Fettsäure mit einem Fettalkohol bei 100°C löst.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Lösung der Alkyl- und/oder Hydroxyalkylcellulose ein linearer oder verzweigter Fettalkohol mit einer Kettenlänge von 7 bis 50 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 12 bis 34 Kohlenstoffatomen oder ein Ester einer linearen oder verzweigten,

gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit einer Kettenlänge von 12 bis 24 Kohlenstoffatomen verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Lösung des Cellulosederivats Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Myristinsäure, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Behenylalkohol oder ein Gemisch davon verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man aus der Minenmasse Farbmienen formt, deren Verhältnis von Länge zu Durchmesser mindestens 5:1, bevorzugt mindestens 8:1 ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man aus der Minenmasse Kosmetikminen formt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Minen durch Gießen formt.
11. Farbstift umfassend eine Farbmine und eine Hülse, wobei die Mine neben den üblichen Inhaltsstoffen 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mine, von in organischen Lösungsmitteln löslicher Alkyl- und/oder Hydroxyalkylcellulose, deren Alkylreste geradkettig oder verzweigt sein können und 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen, enthält.
12. Farbstift nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbmine einen Durchmesser von 1 bis 6 mm hat.
13. Farbstift nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Hülse umfaßt, die mit einer Drehmechanik ausgerüstet ist, in die eine Farbmine eingesetzt ist.

14. Farbstift nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, daß die Mine frei tragend ist.
15. Farbstift umfassend eine Farbmine, deren Durchmesser kleiner oder gleich 6 mm ist und deren Länge 25 bis 80 mm beträgt, eingesetzt in die Drehmechanik eines Drehstiftes.
16. Farbstift nach einem der Ansprüche 11 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, daß es ein Kosmetikstift ist.
17. Farbstift nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, daß es ein Augenbrauen-, Khol-, Lidschatten- oder Lippenkonturenstift ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D13/00 A61K7/027 A61K7/032

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 861 657 A (L'OREAL) 2 September 1998 (1998-09-02) cited in the application page 4, line 24-53 page 7, line 41,42; example 7 ---	11,16,17
X	WO 95 11000 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 27 April 1995 (1995-04-27) claims ---	11,16,17
A	CH 195 333 A (EAGLE PENCIL COMPANY) 16 April 1938 (1938-04-16) claims pages 4-5 spanning sentence --- -/--	1,11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2000

Date of mailing of the international search report

20/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/02137

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 29 555 A (LYRA-BLEISTIFT-FABRIK) 17 March 1994 (1994-03-17) claims recipee A, B -----	1,11
A	US 4 741 774 A (SALVATOR LAZAR) 3 May 1988 (1988-05-03) -----	1,11
A	DE 196 43 356 C (A.W. FABER-CASTELL) 16 April 1998 (1998-04-16) abstract example 4 -----	1,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02137

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 861657 A	02-09-1998	US 5908631 A	01-06-1999
		JP 10306012 A	17-11-1998
WO 9511000 A	27-04-1995	AU 697809 B	15-10-1998
		AU 8014994 A	08-05-1995
		CA 2173104 A	27-04-1995
		CN 1135171 A	06-11-1996
		CZ 9601107 A	14-08-1996
		EP 0725620 A	14-08-1996
		EP 0950392 A	20-10-1999
		JP 9503785 T	15-04-1997
		US 5843407 A	01-12-1998
CH 195333 A		NONE	
DE 4229555 A	17-03-1994	NONE	
US 4741774 A	03-05-1988	NONE	
DE 19643356 C	16-04-1998	EP 0836846 A	22-04-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C09D13/00 A61K7/027 A61K7/032

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C09D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 861 657 A (L'OREAL) 2. September 1998 (1998-09-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 24-53 Seite 7, Zeile 41,42; Beispiel 7 ---	11,16,17
X	WO 95 11000 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 27. April 1995 (1995-04-27) Ansprüche ---	11,16,17
A	CH 195 333 A (EAGLE PENCIL COMPANY) 16. April 1938 (1938-04-16) Ansprüche Seiten 4-5 überbrückender Satz --- -/--	1,11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 29 555 A (LYRA-BLEISTIFT-FABRIK) 17. März 1994 (1994-03-17) Ansprüche Rezeptur A, B -----	1,11
A	US 4 741 774 A (SALVATOR LAZAR) 3. Mai 1988 (1988-05-03) -----	1,11
A	DE 196 43 356 C (A.W. FABER-CASTELL) 16. April 1998 (1998-04-16) Zusammenfassung Beispiel 4 -----	1,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02137

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 861657	A	02-09-1998	US	5908631 A	01-06-1999
			JP	10306012 A	17-11-1998
WO 9511000	A	27-04-1995	AU	697809 B	15-10-1998
			AU	8014994 A	08-05-1995
			CA	2173104 A	27-04-1995
			CN	1135171 A	06-11-1996
			CZ	9601107 A	14-08-1996
			EP	0725620 A	14-08-1996
			EP	0950392 A	20-10-1999
			JP	9503785 T	15-04-1997
			US	5843407 A	01-12-1998
CH 195333	A		KEINE		
DE 4229555	A	17-03-1994	KEINE		
US 4741774	A	03-05-1988	KEINE		
DE 19643356	C	16-04-1998	EP	0836846 A	22-04-1998

1